

УДК 543.061

## СХОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

*В.И.Вершинин, Е.Б.Дзичковская, Е.В.Коптева\*, И.И.Медведовская*

*Омский государственный университет*

*644077, Омск, пр.Мира 55а*

*vershin@univer.omsk.su*

*\*Омский нефтеперерабатывающий завод*

*644077, Омск, ОАО "Сибнефть-ОНПЗ"*

Поступила в редакцию 27 июля 2003 г.

Рассмотрены метрологические аспекты газохроматографического анализа с применением систем компьютерной обработки данных. Показано, что при этом хроматографы высшего класса с капиллярными колонками обеспечивают высокую сходимость характеристик удерживания ( $S, < 0,001$ ), не меняющуюся в широком диапазоне концентраций опознаваемых соединений, в отличие от анализа смесей на насадочных колонках. При правильной настройке программного обеспечения это позволяет проводить надежное опознавание микропримесей, в частности в бензинах. Определение количественного содержания индивидуальных углеводородов, а также структурно-групповой анализ бензинов дают существенно худшую сходимость ( $S, > 0,01$ ), особенно для микропримесей, что однако не мешает надежно отслеживать изменения структурно-группового состава бензинов в ходе их производства.

**Вершинин Вячеслав Исаакович** - заведующий кафедрой аналитической химии ОмГУ, доктор химических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ.

**Область научных интересов:** математические и компьютерные методы в аналитической химии, теория идентификации.

**Автор более 200 печатных работ и изобретений, 6 монографий.**

**Дзичковская Елена Борисовна** – студентка 5 курса химфака ОмГУ.

**Область научных интересов:** хроматографические методы определения микропримесей.

**Коптева Екатерина Витальевна** – инженер контрольно-аналитической лаборатории ОАО "Сибнефть – Омский НПЗ".

**Область научных интересов:** хроматографический анализ нефтепродуктов, компьютерные методы в аналитической химии.

**Медведовская Инна Иосифовна** - кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии ОмГУ.

**Область научных интересов:** хроматографический анализ нефтепродуктов, технология переработки нефти.

**Автор 56 печатных работ.**

Использование характеристик удерживания в качестве единственного средства идентификации далеко не всегда приводит к правильным результатам анализа [1]. Острота проблемы возрастает по мере оснащения лабораторий компьютерными системами обработки данных, поставляемыми вместе с хроматографами высшего класса. Эти системы включают локальные базы данных (ЛБД) по характеристикам удерживания предполагаемых компонентов пробы (для конкретной колонки), а также другую информацию, необходимую для качественного и количественного анализа пробы. Метрологические характеристики соответствующих методик исследованы совершенно недостаточно. В литературе почти нет объективной информации по реальным возможностям подобных систем, нет и практических рекомендаций по оптимизации их работы. Поэтому результаты автоматизированного анализа (перечни названий компонентов, их процентные содержания, групповой состав пробы и др.) зачастую воспринимаются пользователями некритически. Детальная же проверка результатов может выявить ошибочно отнесенные хромато-

рафические пики и, соответственно, грубые ошибки при определении структурно-группового состава (СГС). Так, известная система PIANO, вполне пригодная для автоматизированного хроматографического анализа прямгонных бензинов, дает неверные результаты при анализе каталитических бензинов [2]. Ошибки могут вызываться не только систематически действующими факторами, приводящими к неверному отнесению пиков (ошибки или пропуски в ЛБД, неоптимальный режим работы идентификационной системы и т.п.), но и случайными погрешностями измерений, обусловленными кратковременными колебаниями скорости газа-носителя, температуры колонки и т.п. В этом случае идентификационные ошибки приведут не к систематическим, а к случайным погрешностям структурно-группового анализа.

Надежная и однозначная компьютерная идентификация компонентов сложной смеси по их характеристикам удерживания возможна даже без применения дополнительных поисковых признаков [3], но лишь при выполнении ряда довольно жестких условий [4]:

1) все компоненты пробы должны быть полностью разделены и зарегистрированы на хроматограмме в виде набора неперекрывающихся пиков;

2) условия разделения пробы должны обеспечивать высокую сходимость характеристик удерживания. Хроматографическая идентификация достоверна лишь при определенном соотношении между селективностью и сходимостью этих характеристик [5];

3) должна быть использована достаточно полная ЛБД, включающая надежно измеренные, не совпадающие между собой и уточненные непосредственно в условиях анализа характеристики удерживания всех возможных компонентов пробы;

4) должен быть задан оптимальный режим компьютерной расшифровки состава пробы. Так, идентификация некоторого компонента (X) обычно наиболее надежна, если задаваемый пользователем параметр  $d$  (ширина окна, в пределах которого пики пробы и эталона считаются совпадающими) примерно равен  $3\sigma$ , где  $\sigma$  - стандартное отклонение используемой характеристики удерживания X при многократном повторении анализа одной пробы [5, 6].

Оптимизация работы систем компьютерной идентификации (СКИ) требует учета реальной сходимости характеристик удерживания. В предыдущих работах нашей группы [6, 7] влияние разных факторов на сходимость характеристик удерживания исследовалось на примере качественного анализа модельных углеводородных смесей и раз-

личных бензинов. Был выявлен нормальный характер распределения времен и индексов удерживания одного и того же вещества при многократном хроматографировании пробы, что согласуется с данными [8]. Установлено, что на сходимость характеристик, оцениваемую параметром  $\sigma$ , достоверно влияют: тип хроматографа, вид характеристики, способ разделения смеси (изотермический или программирование температуры). На величину  $\sigma$  мало влияет выбор режима разделения (температура колонки, скорость газа-носителя и т.п.). Влияние природы X неоднозначно: сходимость времен удерживания разных X закономерно меняется по мере их выхода из колонки, а для индексов Ковача аналогичные закономерности не выявлены. Случайные погрешности индексов для разных пиков одной хроматограммы приблизительно одинаковы.

Полученные данные позволили дать ряд практических рекомендаций по использованию СКИ [7]. Рекомендации относились к опознанию основных компонентов и не затрагивали специфики опознания микропримесей, а также проведения количественного анализа. В настоящей работе мы хотели найти ответы на три вопроса:

1) *имеет ли компьютерная идентификация микропримесей (на уровне 0,1-0,001 %) какие-либо отличия по сравнению с идентификацией макрокомпонентов?*

2) *какова сходимость результатов количественного определения макро- и микрокомпонентов сложных смесей (в частности, бензинов) при использовании компьютерных систем обработки хроматографических данных?*

3) *обеспечивают ли такие системы сходимость данных по структурно-групповому составу бензинов, необходимую для контроля производства?*

Чтобы получить ответ на перечисленные вопросы, мы многократно хроматографировали модельные смеси и реальные пробы сложного состава (бензиновые и бутан-бутиленовые фракции с установок ОАО "Сибнефть-ОНПЗ", технический метанол и др.). Сопоставляя таким образом поднотипных хроматограмм ( $10 < n < 40$ ), получали для некоторого компонента выборку, включающую  $n$  результатов измерения характеристики удерживания (или количественного содержания) этого компонента. Выборку обрабатывали, используя стандартные статистические алгоритмы и параметрические критерии ( $P = 0,95$ ). Всего было получено более 400 хроматограмм, статистически обработано свыше 600 выборок.

Модельные смеси готовили из реагентов квалификации х.ч. по точным навескам. Смеси содержали по 3 - 5 индивидуальных ароматических углеводородов или одноатомных спиртов нормального строения и 5 - 6 н-парафинов (реперы). Концентрация каждого компонента в исходной смеси была на уровне 5 - 15 %. Затем смеси последовательно разбавляли чистым растворителем (н-пентаном) или смесью реперных соединений, пока концентрация определяемых веществ не снижалась до 0,001 %, что соответствовало пределу чувствительности используемого детектора по ионизации пламени. Каждую модельную смесь многократно хроматографировали в разные дни при неизменном режиме разделения, применяя рядовую хроматографическую аппаратуру (JLХМ-8МДс интегратором И-02) и насадочные колонки [7].

Состав бензинов и других реальных объектов определяли на более чувствительной и прецизионной аппаратуре (хроматографы типа Perkin-Elmer AutoSystem XL с автоматическим вводом пробы и высокоэффективными капиллярными колонками), подсоединенной к компьютерной системе записи и первичной обработки данных (пакет TurboChrom, версия 4). Методика хроматографического анализа соответствует стандартной методике ASTM [9]. На хорошо разрешенных хроматограммах прямогонных и каталитических бензинов наблюдали от 130 до 200 пиков (до  $C_9$  включительно), в том числе пики микропримесей с концентрацией порядка  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  %. Расшифровка качественного состава всех бензинов проводилась с помощью оригинальной СКИ (разработчик – С.А. Стукен), ее алгоритм и ЛБД аналогичны СКИ PLANO [6]. При сопоставлении индексов удерживания компонентов пробы с табличными значениями использовался режим, оптимизированный для каждого компонента по отдельности. Величина  $d$ , как правило, состав-

ляла 0,5 единицы индекса, то есть несколько превышала  $3\sigma$ . ЛБД периодически уточнялась по стандартной смеси ASTM известного качественного состава (124 углеводорода разных групп).

### Идентификация микропримесей

Анализ статистических данных, полученных при разных концентрациях разделяемых соединений, приводит к следующим результатам.

Характеристики удерживания микропримесей при многократном хроматографировании пробы, как правило, являются нормально распределенными случайными величинами. В этом отношении удерживание микропримесей не отличается от удерживания макрокомпонентов. Нормальное распределение наблюдалось и на насадочных, и на капиллярных колонках.

При использовании прецизионной аппаратуры с капиллярными колонками сходимость удерживания микропримесей была весьма высокой. Коэффициенты вариации для времен удерживания индивидуальных соединений ( $W_r$ , %) не превышали 0,05 %, а для индексов Ковача ( $W_i$ , %) – 0,02 % (табл. 1). Показатели сходимости однотипных характеристик удерживания разных компонентов пробы при заданном режиме разделения были довольно близки, достоверного различия микропримесей и макрокомпонентов по сходимости их характеристик не наблюдалось. Поскольку величина  $\sigma$  (стандартное отклонение характеристики в условиях сходимости) не зависит от концентрации, оптимальное для компьютерной идентификации значение параметра  $d$ , равное  $3\sigma$ , также не зависит от нее. Следовательно, при использовании капиллярных колонок оптимизация режима работы СКИ не требует учета ожидаемых концентраций компонентов пробы. Это упрощает настройку СКИ.

Таблица 1  
Сходимость времен, индексов удерживания и результатов количественного определения некоторых углеводородов в пробе бензина-платформата по методике [9] (капиллярная колонка)

Углеводород	Содержание, %	I	$W_r$ , %	$W_i$ , %	$W_c$ , %
Толуол	$29,52 \pm 0,12$	755,54	0,012	0,0077	0,32
Бензол	$7,00 \pm 0,09$	645,48	0,040	0,0089	1,05
Метилциклогексан	$0,47 \pm 0,01$	719,36	0,024	0,0075	1,16
1,2,4,5-триметилбензол	$0,075 \pm 0,002$	1109,12	0,023	0,016	2,47
2,2,4-триметилгексан	$0,023 \pm 0,002$	802,42	0,008	0,014	5,56
4-метил-1-гексен	$0,011 \pm 0,001$	655,86	0,013	0,008	7,41

Показатели сходимости, определенные на пробах с насадочными колонками, были суще-

ственно хуже и зависели от концентрации (табл.2). Для компонентов модельных смесей они

оставались приблизительно постоянными в области концентраций от 10 % до 0,01 %. Дальнейшее разбавление смеси обычно приводило к возрастанию значений  $s$  и  $W$  (в 2 - 5 раз). Сходимость ухудшалась для всех микропримесей. Этот эффект не зависел от вида характеристики (вре-

мя удерживания или индекс Ковача), от способа разбавления (легким растворителем или смесью реперных соединений), от режима разделения (изотермический или программирование температуры), а также от природы неподвижной жидкой фазы.

Таблица 2

Сходимость времен и индексов удерживания некоторых компонентов модельных смесей при их многократном анализе на насадочной колонке (методика [7])

Компонент	Режим разделения	Содержание, %	$W_t$ , %	$W_p$ , %
Толуол	Изотермический	10	1,6	0,10
		0,01	2,2	0,04
		0,001	4,1	0,45
Толуол	Программирование температуры	10	0,6	0,08
		0,01	0,6	0,07
		0,001	1,0	0,15
Кумол	Изотермический	10	2,3	0,03
		0,01	2,4	0,02
		0,001	4,1	0,06
Бутанол	Изотермический	10	3,9	0,18
		0,01	5,5	0,18
		0,002	8,6	1,00
Гексанол	Программирование температуры	10	1,7	0,17
		0,01	1,0	0,18
		0,002	2,8	0,48

Природа обнаруженного эффекта требует отдельного исследования. Вероятно, надо обратить внимание на те физико-химические процессы, которые имеют вероятностный характер, преимущественно влияют на удерживание микропримесей и характерны лишь для насадочных колонок. По нашему мнению, причиной ухудшения сходимости при опознании микропримесей являются адсорбционные процессы на поверхности пористых твердых носителей. Это предположение подтверждается тем, что на насадочных колонках средние значения абсолютных времен удерживания ( $t$ ) обычно несколько возрастали при сильном разбавлении пробы. Например, по нашим данным в некоторых условиях величина  $t$  (в секундах) для 10 %-го раствора кумола была равна ( $527 \pm 5$ ), для 1 % ( $530 \pm 7$ ), для 0,1 % ( $533 \pm 6$ ) и для 0,01% ( $537 \pm 10$ ). Хотя влияние концентрации в статистическом отношении далеко не всегда было достоверным, та же тенденция проявлялась и при идентификации других веществ - углеводов и спиртов, независимо от того, проводилось ли их разделение в изотермическом или программируемом режиме.

Эффект не зависел и от способа разбавления пробы. Отметим, что изменение абсолютных времен удерживания на насадочных колонках при уменьшении концентрации сорбата наблюдали и другие авторы (см. например [10]).

В отличие от времен удерживания, при разбавлении пробы легким растворителем средние значения индексов Ковача ( $I$ ) на насадочных колонках были практически постоянны ( $\pm 0,2$  единицы индекса), даже если концентрация опознаваемых компонентов уменьшалась на 3-4 порядка. Однако при разбавлении пробы смесью реперных соединений (н-парафинов) пики микропримесей по высоте и ширине становились во много раз меньше реперных и несколько искажались ими, накладываясь на замыкающую зону зашкаленного реперного пика. При этом индексы микропримесей уменьшались на 4 - 5 единиц при полуширине доверительного интервала в 0,2 - 0,3 единицы. Вероятно, сдвиг индексов связан с конкуренцией микропримеси и макрокомпонента (репера) в ходе адсорбционных процессов.

С учетом полученных нами результатов можно



сделать несколько практических выводов:

1) компьютерная идентификация микропримесей на насадочных колонках менее надежна, чем идентификация макрокомпонентов;

2) для надежного опознавания микропримесей следует использовать большие значения параметра  $d$ , чем для опознавания макрокомпонентов;

3) для микропримесей не следует использовать табличные значения характеристик, определенные на насадочных колонках при относительно высокой концентрации соответствующих соединений;

4) табличные значения характеристик надо вводить в ЭВМ с учетом предполагаемой концентрации компонентов в исследуемых пробах;

5) избыток реперных соединений нежелателен. Последнее совпадает с рекомендациями других авторов [11].

#### **Сходимость результатов количественного определения макро- и микрокомпонентов**

Программное обеспечение современных хроматографов позволяет автоматически рассчитывать содержание каждого компонента пробы, пользуясь эталонными смесями, табличными значениями коэффициентов чувствительности или применяя метод внутренней нормализации. Расчет по площади пика возможен даже для неидентифицированных соединений. Макро- и микрокомпоненты пробы определяются одновременно, по одной и той же хроматограмме, одним и тем же способом, то есть специфические свойства микропримесей не учитываются. Поэтому можно ожидать, что количественное определение микропримесей будет менее точным, чем определение макрокомпонентов. В наших экспериментах это предположение подтвердилось. Типичные данные по количественному определению индивидуальных углеводородов в бензине приведены в табл. 1 (последний столбец). Здесь и далее в качестве примера взята единичная проба бензина-платформата (продукт каталитического риформинга), многократно проанализированная по методике [9] в разные дни на одном и том же хроматографе Perkin Elmer Autosystem XL с капиллярной колонкой. Видно, что для любого углеводорода значения коэффициента вариации, рассчитанные по результатам количественного анализа ( $W_c$ , %), существенно выше, чем значения  $W_i$  или  $W_r$ . В зависимости от содержания углеводорода значения  $W_c$  закономерно меняются в интервале от 0,3 до 10 %; чем меньше содержание компонента в платформате, тем хуже сходимость результатов анализа. Микропримеси в других бензинах также опреде-

лялись менее точно, чем макрокомпоненты. Для макрокомпонентов реальные расхождения между результатами параллельных анализов не превышали установленных стандартом ASTM нормативов (например, для бензола они были менее 0,10 %). Для микропримесей такие нормативы не установлены.

#### **Сходимость результатов определения структурно-группового состава бензинов**

Распространенный вариант определения СГС бензинов и других легких нефтепродуктов (метод PIONA) включает хроматографическое разделение пробы до индивидуальных соединений, идентификацию этих соединений, расчет содержания каждого соединения, отнесение его к той или иной группе (классу) и, наконец, суммирование содержаний компонентов, отнесенных к определенной группе [2, 9]. В этом методе сходимость конечного результата должна зависеть от двух рассмотренных выше факторов: а) насколько воспроизводимы результаты компьютерной идентификации, а следовательно – насколько постоянным будет качественный состав каждой группы; б) насколько воспроизводимо определяется количественное содержание индивидуальных соединений. По-видимому, имеет значение и число индивидуальных соединений в группе. Ошибочные отнесения единичных пиков или случайные погрешности при измерении их площадей меньше повлияют на СГС пробы, если в соответствующей группе будет не 2 - 3, а 50 - 80 компонентов. Именно поэтому сходимость данных по СГС обычно несколько выше, чем по индивидуальному составу бензинов (случайные ошибки разного знака частично компенсируются при суммировании содержаний индивидуальных компонентов). Оговоримся, что компоненты смеси неравнозначны; вклад микропримесей в конечный результат структурно-группового анализа относительно невелик.

Сходимость результатов определения СГС по методике [9] довольно высока. Расхождения между результатами параллельных анализов (а в некоторых случаях и размахи выборок) не превышали допускаемых ASTM нормативов. В таблице 3 в качестве примера приведены результаты многократного определения СГС для одной пробы платформата. Качественный состав каждой группы в основном воспроизводится. Количество пиков, отнесенных к той или иной группе, при повторном хроматографировании незначительно меняется за счет непроявления или неопознания пиков некоторых микропримесей. В оптимальном режиме СКИ

не опознает около 5 % от общего числа хроматографических пиков, но суммарное содержание неидентифицированных компонентов не превышает 0,5 %.

Из табл.3 видно, что коэффициенты вариации для разных групп углеводородов сильно различаются. Судя по значениям  $W_c$ , ароматика в платформате определяется с гораздо лучшей сходимостью, чем нафтенy и особенно олефины. Для

бензинов с принципиально иным СГС (например, для прямогонного или крекинг-бензина) могут наблюдаться иные закономерности, но наилучшую сходимость всегда дает группа, наиболее представленная в данной пробе, а худшую – группа, являющаяся суммой микропримесей. В целом же структурно-групповой анализ всех исследованных бензинов (как прямогонных, так и каталитических) дает высокую сходимость результатов.

**Таблица 3**  
Сходимость результатов структурно-группового анализа бензина-платформата (многократный анализ одной пробы)

Группа	Найдено соединений в группе	Суммарное содержание, %	Размах выборки, %	Допустимое расхождение, %	$W_c$ , %
Ароматика	31-32	$74,98 \pm 0,19$	0,31	0,67	0,20
Парафины	45-47	$21,59 \pm 0,20$	0,41	0,30	0,73
Нафтенy	24-28	$3,12 \pm 0,10$	0,17	0,10	2,3
Олефины	15-16	$0,31 \pm 0,02$	0,02	–	4,7

Не идентифицировано от 6 до 15 пиков (в среднем 0,18 % от массы пробы).

Интересно сопоставить сходимость показателей СГС с воспроизводимостью тех же показателей для разных проб однотипного бензина (произведенного в разные дни на одной и той же установке, при однотипном сырье). Для каждого вида бензина было отобрано и проанализировано не менее 30 проб. Методика анализа во всех случаях была строго постоянной. Типичный пример: суммарное содержание нафтенy в пробах платформата, отобранных с одной установки, в течение трех месяцев варьировало от 2,3 до 4,4 %, а повторные анализы конт-

рольной пробы давали результаты, лежащие в интервале от 3,07 до 3,24 %. Полученные данные были статистически обработаны (табл. 4). Для каждого показателя СГС по серии проб были рассчитаны коэффициенты вариации ( $W_{пр}$ ). Они оказались не очень велики (режимы работы технологических установок в период исследований существенно не изменялись), но тем не менее были примерно на порядок выше значений  $W_c$  - коэффициентов вариации, рассчитанных при многократном анализе одной пробы и приведенных в табл. 3.

**Таблица 4**  
Воспроизводимость данных по индивидуальному и структурно-групповому составу платформата (анализ 32 проб, отобранных с одной установки в разные дни)

Компонент	Диапазон содержаний, % мас.	Среднее содержание, % мас.	$W_{пр}$ , %
<b>Индивидуальный состав</b>			
Толуол	27,7 - 32,2	29,71	3,43
Бензол	5,3 - 9,4	6,98	17,6
н-Гексан	0,55 - 0,98	0,80	15,1
2,4,4-триметилгексан	0,016 - 0,045	0,027	29,2
4-метил-1-гексен	0,004 - 0,016	0,010	28,1
<b>Структурно-групповой состав</b>			
Ароматика	70,0 - 77,2	73,6	2,6
Парафины	19,0 - 26,7	22,7	7,8
Нафтенy	2,3 - 4,4	3,1	14,1
Олефины	0,11 - 0,46	0,3	25,8

Та же закономерность прослеживалась и для других бензинов. Очевидно различия в составе бензина, произведенного в разные дни, не могут быть объяснены случайными погрешностями количественного анализа или случайными ошибками идентификации; они определяются колебаниями состава сырья, неодинаковой загрузкой установки и отклонениями реального режима ее работы от регламента.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1 и 4, показывает, что благоприятные соотношения между сходимостью анализа и изменениями состава бензина в разные дни характерны не только для показателей СГС, но и для хроматографического определения тех индивидуальных углеводородов, которые, подобно толуолу и бензолу в платформате, являются основными компонентами бензинов.

На основании изложенного можно утверждать, что обработка хроматографических данных с применением охарактеризованного выше программного обеспечения действительно позволяет (при оптимальном значении параметра  $d$ ) контролировать изменение группового и индивиду-

ального состава бензинов в процессе их производства. Случайными погрешностями, связанными с неверной идентификацией хроматографических пиков, в этом случае можно пренебречь. Что же касается систематических погрешностей такого варианта анализа, то они могут быть весьма существенны [2]. Именно поэтому для согласования результатов группового анализа бензинов по [9] с данными других методов (например, [13]) в заводских лабораториях вводят специальные поправки. Очевидно, проблема правильности результатов анализа бензина с применением СКИ должна быть исследована дополнительно. Для этого необходимы стандартные образцы разнотипных бензинов с полностью известным качественным и количественным составом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. СПб.: Теза, 1999. 622 с.
2. Полухин Д.Ю. Автоматизация процесса идентификации компонентов сложных смесей при совместном использовании индексов удерживания и индивидуальных отношений сигналов / Д.Ю. Полухин, И.А. Ревельский, Ю.С. Яшин и др. // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т.65, № 3. С.3-6.
3. Вигдергауз М.С. Автоматизированные банки хроматографических данных: структура и применение / М.С. Вигдергауз, Е.А. Колосова, С.В. Курбатова // Зав. лаборатория. 1993. Т.59, № 6. С.7-10.
4. Вершинин В.И. Компьютерная идентификация органических соединений / В.И. Вершинин, Б.Г. Дерендяев, К.С. Лебедев. М.: Академкнига, 2002. 197 с.
5. Вершинин В.И. Критерии совпадения пиков в качественном хроматографическом анализе. Учет воспроизводимости характеристик удерживания / В.И. Вершинин, И.И. Медведовская, В.А. Топчий // Ж. аналит. химии. 2001. Т.56, № 4. С.367-373.
6. Соколова О.В. Достоверность компьютерной идентификации углеводородов при хроматографическом анализе бензинов / О.В. Соколова, Н.Б. Ильичева, В.И. Вершинин // Аналитика и контроль. 2000. № 4. С. 363-369.
7. Медведовская И.И. Сходимость характеристик хроматографического удерживания как условие достоверной компьютерной идентификации / И.И. Медведовская, В.И. Вершинин // Зав. лаборатория. 2004. Т.70, № 12 (в печати).
8. Павлов Л. Метрология хроматографического анализа и оценка точности сканированной информации в системе ИЗОТХРОМ / Л.Павлов, И.Митов, Д.Евстатиен, В.Петров // Годишн. Центр. лаб. по автоматиз. (Болгария). 1979 (1980). Т.5. С.41-49. Цит. по РЖХим. 8Г55, 1981 г.
9. ASTM D.5134-98. Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography. Annual book of ASTM Standards. USA.1998. 11 p.
10. Ревельский И.А. Прямое определение степени чистоты веществ методом газовой хроматографии / И.А.Ревельский, В.Г.Караваяева, Р.Г.Костяновский, В.Г.Курочкин, К.А.Гуськов // Зав.лаборатория. 1987. Т.53, № 11. С.29-37.
11. Зенкевич И.Г. Влияние относительных количеств компонентов смесей на точность измерения газохроматографических индексов удерживания / И.Г.Зенкевич, И.А.Цибульская // Ж.. аналит. химии. 1989. Т.44, № 1. С.90-96.
12. Гоишон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2 т. Пер. с франц. / Ж.Гоишон, К.Гийемен. М.: Мир, 1991. Т.2. 375 с.
13. ASTM D.5443-93. Standard test method for paraffin,

naphtene and aromatic hydrocarbon type analysis in petroleum distillates through 200 °C by multidimensional

gas chromatography. Reapproved in 1998. Annual book of ASTM Standards. USA. 1998. 9 p.

\* \* \* \* \*

# THE REPEATABILITY OF THE GAS-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS RESULT WIHT AN APPLICATION OF DATA-PROCESSING SOFTWARE SISTEMS

V.I.Vershinin, E.B.Dzichkovskaja, E.V.Kopteva, I.I.Medvedovskaja

The metrological aspects of gas-chro.natographic computerized analysis of petrol are discussed in the paper. From the great volume of experimental data it is proved that certain high-class chromatographs, provided with capillary columns and data-processing software systems, guarantee a high level of retention characteristic repeatability ( $S_r < 0,001$ ). The parameters of repeatability are approximately constant in a wide concentration range; it leads to reliable identification of microcomponents. On the contrary, during the analysis with packed columns the standard deviations of retention characteristics increase as far as concentrations of mixture components reduce down to 0,01 - 0,001 %. The quantitative determination of individual hydrocarbons and the subsequent group analysis have the percentage repeatability ( $S_r > 0,01$ ) that is essentially worse than similar parameters of the qualitative analysis, especially for microcomponents. Nevertheless, the data-processing software systems ensure the repeatability level for quantitative analysis (particularly for group analysis), which is sufficient for reliable analytical control during petrol production.



## СИБЭКОПРИБОР

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ  
СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ И ПРИБОРОВ  
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

 <p><b>Термостат АТ-2</b></p> <p>для воспроизведения и поддержания в рабочем объеме заданной температуры в диапазоне от 20 °С до 50 °С с отклонением не более ±0,5 °С</p>	 <p><b>Концентратор нефтепродуктов КН-2</b></p> <p>для определения содержания нефтепродуктов в питьевых, природных и сточных водах, почвах и донных отложениях и жиров в водах методом инфракрасной спектрофотометрии</p>
<div style="border: 2px solid black; border-radius: 50%; width: 80%; margin: 0 auto; padding: 10px;"> <p><b>МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ГСО</b> МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОМЕРА КН-2</p> <p>ПНД Ф 14.1:2.4. 168-2000 ПНД Ф 14.1:2.189-02 ФР.1.31.2001.00261 УНИИМ № 01.03.316/2001 МУК 4.1.1013-01 ГСО 7822-2000 (НП-Сиб) ГСО 812602002</p> </div>	
 <p><b>Термостат АТ-1</b></p> <p>для стабилизации температуры при определении БПК, а также других производственных целей требующих тестирования в температурном режиме (20±0,5) °С</p>	 <p><b>Экстактор ЭЛ-1</b></p> <p>для экстракционного концентрирования веществ в делительных воронках объемом 0,25 - 1,00 дм³</p>

<http://www.sibecopribor.ru>